

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3142574 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
C01B 15/10

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 31 42 574.7  
27. 10. 81  
2. 9. 82

Behördeneigentum

DE 3142574 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
27.10.80 JP P150502-80 28.10.80 JP P151004-80

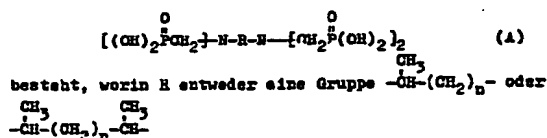
⑦① Anmelder:  
Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C.,  
Dipl.-Ing., 8000 München; Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,  
2000 Hamburg

⑦② Erfinder:  
Sugano, Junichiro, Nagoya, Aichi, JP; Yui, Tomoyuki;  
Minamikawa, Yoshitugu; Fujimoto, Tsuneo; Kubota,  
Minoru, Yokkaichi, Mie, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat vorgeschlagen, wobei Natriumcarbonat mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Stabilisators gegen die Zersetzung des Wasserstoffperoxids in einer Betriebslösung aus Natriumcarbonat, Wasserstoffperoxid und Wasser umgesetzt wird, wobei der Stabilisator aus mindestens einem N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkan der folgenden Formel



und n die Zahl 0 oder eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten.  
(31 42 574)

DE 3142574 A1

MÜNCHEN  
 DR. E. WIEGAND†  
 (1932-1980)  
 DR. M. KOHLER  
 DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG  
 DIPL.-ING. J. GLAESER

DIPL.-ING. W. NIEMANN  
 OF COUNSEL

TELEFON: 089-555476/7  
 TELEGRAMME: KARPATENT  
 TELEX: 529068 KARP D

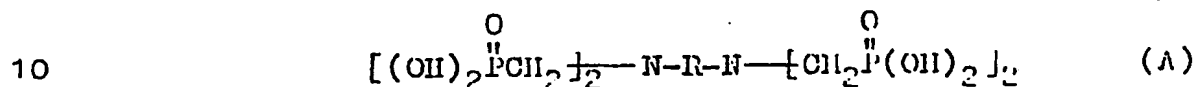
D-8000 MÜNCHEN 2  
 HERZOG-WILHELM-STR. 16

27. Oktober 1981

W. 44083/81 - Ko/He

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat, wobei Natriumcarbonat mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Stabilisators gegen die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in einer Betriebslösung aus Natriumcarbonat, Wasserstoffperoxid und Wasser umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindestens ein N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkan der folgenden Formel



eingesetzt wird, worin R entweder eine Gruppe  $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$  und n die Zahlen 0 oder 1 bis 4 bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator eine Kombination aus mindestens einem derartigen N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkan und mindestens einem Phosphat, Silikat und/oder Magnesiumsalz als anorganische Salze angewandt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von 10 bis 30°C in der Arbeitslösung durchgeführt wird, die erhaltenen Kristalle von Natriumpercarbonat als wäßrige Aufschlämmung aus  
5 der Reaktionszone abgezogen werden und die Kristalle durch Filtration gewonnen und zur Gewinnung derselben als Endprodukt getrocknet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß als N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkan N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-1,2-diaminopropan oder N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-2,3-diaminobutan verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß das N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkan in einer Menge von 100 bis 1000 Teile je Million, bezogen auf die Arbeitslösung, zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Mengen an Phosphat, Silikat oder Magnesiumsalz 0,1 bis 2,05 Gew.%, 0,5 bis 5 Gew.% bzw. 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf das eingebrachte Natriumcarbonat, betragen.

27.10.81  
WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE  
European Patent Attorneys

3142574

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND†  
(1932-1980)  
DR. M. KOHLER  
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG  
DIPL.-ING. J. GLAESER  
DIPL.-ING. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

3

TELEFON: 089-515476/7  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

27. Oktober 1981

W. 44083/81 - Ko/He

Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.  
Tokyo / Japan

Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur wirtschaftlichen und wirksamen Herstellung von Natriumpercarbonat von hoher Qualität und ausgezeichneter Lagerungsstabilität durch Umsetzung von Natriumcarbonat mit Wasserstoffperoxid, insbesondere ein Verfahren, wobei die vorstehende Umsetzung in Gegenwart eines N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)di-aminoalkans mit einer verzweigten Kette als Stabilisator in einer Betriebslösung durchgeführt wird.

- 10        Gemäß der Erfindung wird mit "Natriumpercarbonat" ein Wasserstoffperoxidaddukt des Natriumcarbonats bezeichnet, welches durch die Zusammensetzungsformel  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  wiedergegeben wird.

- 15        Natriumpercarbonat kann leicht durch Umsetzung von Natriumcarbonat mit Wasserstoffperoxid in einem wäßrigen Reaktionsmedium erhalten werden. Industrielles Natriumcarbonat enthält üblicherweise Metalle wie Fe, Mn und Cu, welche die Zersetzung des Wasserstoffperoxids beschleunigen. Falls deshalb industrielles Natriumcarbonat als Ausgangsmaterial ohne Reinigung verwendet wird, ist der Verlust an Wasserstoffperoxid in der Betriebslösung aufgrund von Zersetzung groß. Infolgedessen ist die Ausbeute der Kristalle, bezogen auf Wasserstoffperoxid, niedrig und das Endprodukt hat keine gute Lagerungseigenschaft.
- 20  
25

- 30        Zahlreiche Versuche wurden bisher unternommen, um diese Metalle aus dem Ausgangsnatriumcarbonat vor der Umsetzung zu entfernen, und Natriumpercarbonatkristalle in guten Ausbeuten herzustellen. Einer dieser Versuche besteht in einem Verfahren, wobei Natriumcarbonat in ionisierter Form in Wasser aufgelöst wird, Magnesiumsulfat und Natriumsilikat zugesetzt werden, die Metall zusammen mit

dem erhaltenen Magnesiumsilikat durch Filtration entfernt werden, und die erhaltene wäßrige Lösung des gereinigten Natriumcarbonats in das Reaktionssystem gefördert wird oder eine Reinigungsstufe beim Verfahren der kontinuierlichen Herstellung von Natriumpercarbonat aufgeführt wird, 5 die erforderlichen Mengen an Natriumcarbonat und Wasser zu dem bei der Abtrennung des Natriumpercarbonats durch Filtration erhaltenen Filtrat zugesetzt werden, die Übergangsmetalle in der gleichen Weise wie vorstehend entfernt 10 werden, und die erhaltene wäßrige Lösung des gereinigten Natriumcarbonats erneut in das Reaktionssystem gefördert wird. Nach diesem Verfahren können Metalle, die die Zersetzung des Wasserstoffperoxids beschleunigen, relativ leicht entfernt werden. Jedoch verbleibt infolge dieses 15 Verfahrens ein großer Überschuß an Wasser im Reaktionssystem, und die Menge des in dem überschüssigen Wasser gelösten Natriumpercarbonats ist äußerst groß. Infolgedessen ist die gewonnene Menge an Natriumpercarbonat gering, und die Ausbeute der Kristalle, bezogen auf Wasserstoffperoxid, ist äußerst niedrig. Weitere Bemühungen 20 wurden bereits auch unternommen, um die Ausbeute an Kristallen beispielsweise durch ein Verfahren zu erhöhen, welches das Aussalzen des gelösten Natriumpercarbonats durch Zusatz von Natriumchlorid, Alkohol und dergleichen oder die Abdampfung des Überschusses an Wasser im Vakuum 25 zur Erhöhung der Konzentration der Kristalle umfaßte. Da jedoch die Menge des Wassers zu groß ist, ist der Aussalzeffekt unzureichend, und in der industriellen Praxis ergibt das Beseitigen einer großen Menge an überschüssigem 30 Wasser aus dem Reaktionsmedium Probleme. Wenn das überschüssige Wasser durch Abdampfung unter Vakuum entfernt werden soll, wird der Betrieb des Reaktors lange Zeit unterbrochen und der Verlust an Wasserstoffperoxid durch Zersetzung ist groß.

27.10.81

3142574

- 5 - 6.

Insgesamt kann somit die Ausbeute an Kristallen, bezogen auf Wasserstoffperoxid, nicht hoch werden.

Es wurde auch ein Verfahren vorgeschlagen, welches  
5 die Auflösung von Natriumcarbonat in entionisiertem Wasser und die anschließende Konzentrierung oder Abkühlung der Lösung zur Bildung von Natriumcarbonat-Monohydrat oder Natriumcarbonat-Decahydrat und die Umsetzung desselben in Wasserstoffperoxid umfaßt. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Materialien Natriumcarbonat-Monohydrat  
10 oder -Decahydrat enthalten kaum Metalle, die die Zersetzung des Wasserstoffperoxids beschleunigen könnten, und der Verlust an Wasserstoffperoxid durch Zersetzung ist gering. Bei diesem Verfahren bewirkt jedoch das Einbringen  
15 von Natriumcarbonat-Hydrat in das Reaktionssystem eine Zunahme des überschüssigen Wassers in dem System. Demzufolge wird aufgrund der Verringerung der Konzentration des Natriumpercarbonat enthaltenden Schlammes die Ausbeute an Natriumpercarbonat-Kristallen verringert. Insbesondere ist die  
20 Erhöhung des überschüssigen Wassers bei einem kontinuierlichen Betrieb über lange Zeiträume bemerkenswert. Ferner ist eine Stufe zur Konzentrierung oder Kristallisation einer wäßrigen Lösung von Natriumcarbonat erforderlich, damit Natriumcarbonat-Monohydrat oder -Decahydrat erhalten wird, so daß die Verfahrensstufen kompliziert werden. Dies ist in keiner Weise in der  
25 industriellen Praxis vorteilhaft.

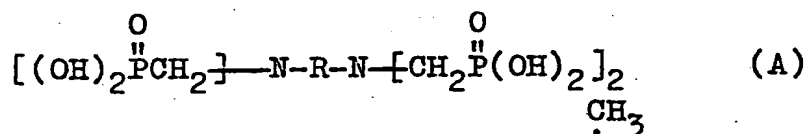
Ein weiteres bisher vorgeschlagenes Verfahren besteht in der Zugabe eines Stabilisators als organischer Chelatbildner,  
30 wie Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), oder eines anorganischen Salzes, wie eines Phosphats oder Silikats, zu dem Reaktionssystem ohne Reinigung des Natriumcarbonats oder die Verwendung von Natrium-Monohydrat oder -Decahydrat. Jedoch ergeben die üblichen organischen Chelatbildner oder anorganischen Salze keine völlig zufriedenstellenden Ergebnisse.

- 6 - 7.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in einem Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat aus Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid, wobei die Zersetzung von Wasserstoffperoxid ohne Behandlung des Natriumcarbonats auf einem Minimum gehalten wird.

Zur Erzielung der Aufgaben der Erfindung wurden ausgedehnte Untersuchungen unternommen, und dabei wurde ein Stabilisator vom Typ eines organischen Chelatmittels gefunden, der einen ausgezeichneten Effekt gegen die Zersetzung von Wasserstoffperoxid gezeigt hat.

Gemäß der Erfindung ergibt sich ein Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat, wobei Natriumcarbonat mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Stabilisators gegen die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in einer aus Natriumcarbonat, Wasserstoffperoxid und Wasser bestehenden Betriebslösung umgesetzt wird, wobei der Stabilisator aus mindestens einem N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethy)diaminoalkan der folgenden Formel



besteht, worin R entweder eine Gruppe  $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$  und n die Zahlen 0 oder 1 bis 4 bedeuten.

Gemäß der Erfindung wird die Einbringung eines Überschusses von Wasser in das Reaktionssystem, welche eine der Ursachen der gesenkten Ausbeuten an Natriumpercarbonat kristallen darstellt, vermieden, und die Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch die aus dem Ausgangsnatriumcarbonat herstammenden Metalle wird vollständig durch die Anwendung weit kleinerer Mengen des vorstehenden Stabilisators gegenüber den bekannten Stabilisatoren gehemmt.



Infolgedessen ist die Ausbeute an gebildeten Natriumpercarbonatkristallen auf der Basis von Wasserstoffperoxid erhöht und ein Natriumpercarbonat mit ausgezeichneter Lagerungsstabilität wird hergestellt.

5        Typische Beispiele für N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkane mit einer verzweigten Kette, die durch die allgemeine Formel (A) wiedergegeben werden, umfassen N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-1,2-diaminopropan, N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-2,3-diaminobutan,  
10 N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-1,3-diaminobutan und N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-2,4-diaminopentan. Hier- von werden N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-1,2-diaminopropan und N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-2,3-diaminobutan bevorzugt.

15        Die Menge des Stabilisators gemäß der Erfindung beträgt 100 bis 1000 ppm, vorzugsweise 100 bis 500 ppm, bezogen auf die Arbeitslösung. Falls die Menge niedriger als 100 ppm ist, kann kein ausreichender Effekt erhalten werden. Selbst wenn sie mehr als 1000 ppm ist, wird kein  
20 markanter Effekt erhalten. Die N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkane sind bekannte Verbindungen und können leicht durch Zusatz von Formalin tropfenweise zu einer Mischlösung aus einem Diaminoalkan, dessen Alkyleinheiten dem Rest R in der allgemeinen Formel  
25 (A) entsprechen, Phosphorsäure und Salzsäure erhalten werden.

Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann die Umsetzung in Gegenwart sowohl des N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkans der allgemeinen Formel (A) und mindestens eines anorganischen Salzes aus  
30 d r Gruppe von Phosphaten, Silikaten und Magnesiumsalzen durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Phosphate, Silikate und Magnesiumsalze sind günstigerweise wasserlöslich. Typische Beispiele derartiger Salze umfassen Phosphate, wie einbasisches Natriumphosphat, zweibasisches Natriumphosphat, 5 dreibasisches Natriumphosphat, einbasisches Kaliumphosphat, zweibasisches Kaliumphosphat, dreibasisches Kaliumphosphat, Natriumhexametaphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumpyrophosphat, Silikate, wie Natriumsilikat, Lithiumsilikat und Kaliumsilikat, und Magnesiumsalze, wie 10 Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid. Diese Salze können sowohl einzeln als auch als Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden.

Die Mengen an Phosphat, Silikat und Magnesiumsalzen zur 15 Anwendung im Rahmen der Erfindung betragen 0,1 bis 2,0 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.%, 0,5 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.%, bzw. 0,1 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Natriumcarbonat. Falls die Menge des Silikats mehr als 5 Gew.% beträgt, wird 20 leicht die Lagerungsstabilität des erhaltenen Natriumpercarbonats verringert.

Üblicherweise wird festes pulverförmiges Natriumcarbonat von industrieller Qualität mit einer Reinheit von etwa 25 99% und mit dem Gehalt an Metallverunreinigungen wie Eisen, Mangan und Kupfer als Ausgangsnatriumcarbonat ohne irgendeine Vorbehandlung verwendet, und das Wasserstoffperoxid wird in Form einer wäßrigen Lösung mit einer Konzentration von allgemein mindestens 35%, vorzugsweise 60 bis 75%, ver- 30 wendet.

Das Verhältnis von Natriumcarbonat zu Wasserstoffperoxid ist so, daß, falls die Zusammensetzung von Natriumperoxid zu  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  genommen wird, das Wasserstoffperoxid 35 in einer Menge vom etwa 1,2-fachen bis etwa 2,0-fachen der theoretischen Menge eingesetzt wird.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann bequem ausgeführt werden, indem allgemein in einem Reaktor eine Betriebslösung mit einem Gehalt von 2,4 bis 4,5 Gew.% Wasserstoffperoxid und 9,5 bis 12,4 Gew.% Natriumcarbonat mit der vorstehenden industriellen Qualität  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und eine 60%ige wäßrige Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  hergestellt wird, eine bestimmte Menge des N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)diaminoalkans gegebenenfalls zusammen mit den vorstehenden anorganischen Salzen zugesetzt wird, dann das Natriumcarbonat mit dem Wasserstoffperoxid bei einer Reaktionstemperatur von 10 bis 30°C, vorzugsweise 15 bis 20°C, und einer Rührgeschwindigkeit von 200 bis 500 Umdrehungen/Minute umgesetzt wird, während die Verweilzeit der Kristallaufschlammung auf 0,5 bis 1,5 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Stunden, zur Kristallisation des Natriumpercarbonats eingestellt wird, kontinuierlich die erhaltene Aufschlammung aus dem Reaktor abgezogen wird, die Kristalle durch Filtration gesammelt werden und dann getrocknet werden.

Die Erfindung ist jedoch nicht auf die vorstehende Ausführungsform beschränkt und die Umsetzung kann auch unter den bisher bekannten Reaktionsbedingungen ausgeführt werden.

Gemäß der Erfindung kann die Zersetzung des Wasserstoffperoxids vollständig selbst bei einem kontinuierlichen Langzeitbetrieb durch Anwendung einer weit kleineren Menge des Stabilisators als im Fall der Anwendung der üblichen Stabilisatoren vom Typ der organischen Chelatmittel entweder einzeln oder zusammen mit einem organischen Salz gehemmt werden. Das Verfahren der Erfindung liefert deshalb ein Natriumpercarbonat von hoher Qualität und ausgezeichneter Lagerungsstabilität, worin das Verhältnis von Wasserstoffperoxid zu Natriumcarbonat in den Kristallen nah dem theoretischen Wert liegt.

- 10 - 11.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

- 5 In einem 500 ml-Reaktor, der mit einem Rührwerk und einem Thermometer ausgestattet war, wurde eine Arbeitslösung mit einem Gehalt von 2,4 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 12,1 Gew.-% Natriumcarbonat hergestellt, und N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-1,2-diaminopropan (TPDT) wurde in einer Menge von 100 Teilen  
10 je Million der Arbeitslösung zugesetzt, wonach Natriumcarbonat und eine 60 %-ige wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid bei einem Ausmaß von 75 g/h bzw. 94 g/h unter Rühren kontinuierlich zugegeben wurden. Die Umsetzung wurde bei einer Temperatur von 15° C und einer Rührgeschwindigkeit von 300 Umdrehungen/min  
15 kontinuierlich während 5 Stunden durchgeführt, wobei die Verweilzeit der Kristallaufschlammung auf 30 Minuten eingeregelt wurde. Die Kristallaufschlammung wurde kontinuierlich aus dem Reaktor nach einer bestimmten Verweilzeit abgezogen. Die Kristallaufschlammung wurde durch Filtration gesammelt und getrocknet.  
20 Das Gewicht der erhaltenen Kristalle und die Konzentration an Wasserstoffperoxid in den Kristallen wurden ermittelt, und die Ausbeute an Kristallen je Zeiteinheit und bezogen auf zugegebenes Wasserstoffperoxid wurde berechnet. Die erhaltenen Kristalle wurden 30 Tage im offenen Zustand an der  
25 Atmosphäre mit einer relativen Feuchtigkeit von 80 % bei 35° C stengelassen. Das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids in den Kristallen wird als Maßstab der Lagerungsstabilität angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten.

27.10.81

3142574

- 11 - 12.

Tabelle I

	Vergangene Betriebs- zeit (Stunden)	Ausbeute (%)	Verhältnis der Zersetzung von Wasserstoffperoxid (%)
5	1	92	14,5
	2	95	12,8
	3	94	14,8
	4	94	14,5
	5	96	14,0

Das  $H_2O_2/Na_2CO_3$ -Verhältnis der erhaltenen Kristalle lag zwischen 0,470 und 0,475.

10 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Menge des zugesetzten TPDP zu 500 ppm geändert wurde. Die Ausbeute nach Verlauf von einer Stunde betrug 90%, und zu diesem Zeitpunkt betrug das Verhältnis der Zersetzung des  $H_2O_2$  als Maßstab für die Lagerungsstabilität der Kristalle 13,5%. Nach Verlauf von 5 Stunden betrug die Ausbeute 96%, und zu diesem Zeitpunkt betrug das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids als Maßstab der Lagerungsstabilität der Kristalle 11,0%.

20 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 500 ppm N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-2,3-diaminobutan (TPDB) anstelle von TPDP zugesetzt wurden. Die Ausbeute nach Verlauf von einer Stunde betrug 96%, und zu diesem Zeitpunkt betrug das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids 14%. Nach Verlauf von 5 Stunden betrug die Ausbeute 94%, und das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids betrug 12%.

Beispiel 4

Beispiel. 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Menge des TPDP zu 300 ppm geändert wurde, und die Betriebszeit wurde zu 48 Stunden geändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II

	Vergangene Betriebszeit (Stunden)	Ausbeute (%)	Verhältnis der Zersetzung an Wasserstoffperoxid (%)
10	5	95	14
	10	95	13
	20	94	14
	40	90	14
	48	90	14

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 2000 ppm EDTA anstelle von TPDP zugesetzt wurden. Nach Verlauf von einer Stunde betrug die Ausbeute 90%, und das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids betrug 27%. Nach Verlauf von 5 Stunden betrug die Ausbeute 85%, und das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids betrug 26%. Die erhaltenen Kristalle hatten ein  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verhältnis von 0,465 bis 0,470.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch EDTP (Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure) anstelle von TPDP verwendet wurde, und die Betriebszeit zu 48 Stunden geändert wurde. Nach Verlauf von 5 Stunden betrug die Ausbeute 90%, und das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids betrug 20%. Nach Verlauf von 20 Stunden

5 betrug die Ausbeute 85%, und das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids betrug 31%. Am Ende von 48 Stunde betrug die Ausbeute 80%, und das Verhältnis der Zersetzung des Wasserstoffperoxids betrug sogar 38%.

#### Beispiel 5

10 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch jeder der in Tabelle III aufgeführten Mischstabilisatoren verwendet wurde. Die Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle III enthalten.

In der Tabelle III bedeuten die folgenden Abkürzungen:  
TPDP: N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-1,2-diaminopropan  
TPDB: N,N,N',N'-Tetra(phosphonomethyl)-2,3-diaminobutan

15.

3142574

Tabelle III

Versuch Nr.	Stabilisator		Ausbeute an Kristallen (%)			Verhältnis der Zer- setzung (%)
	Art	Menge	1 Std.	3 Std.	5 Std.	
1	TPDP $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	300 ppm 0,5 %	92	94	96	10
2	TPDE $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	300 ppm 0,5 %	92	93	95	10
3	TPDP $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	300 ppm 1,0 %	90	93	95	11,5
4	TPDP $\text{MgSO}_4$	300 ppm 0,5 %	91	93	96	10,5
5	TPDP Natriumphosphat	300 ppm 0,3 %	90	92	95	11
6	TPDP $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ $\text{MgSO}_4$	300 ppm 0,5 % 0,3 %	90	94	95	7,5
7	TPDP Natriumphosphat $\text{MgSO}_4$	300 ppm 0,3 % 0,3 %	90	93	94	8,2
8	TPDE $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\text{MgSO}_4$	300 ppm 1,0 % 0,3 %	89	94	94	9,5
9	TPDE $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ Natriumphosphat $\text{MgSO}_4$	300 ppm 0,5 % 0,3 % 0,3 %	92	94	95	7
10	TPDE $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ Natriumphosphat $\text{MgSO}_4$	300 ppm 0,5 % 0,3 % 0,3 %	90	93	95	7